

PAT-NO: JP358081985A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 58081985 A

TITLE: PREPARATION OF CATALYTIC CATHODE FOR ELECTROLYSIS

PUBN-DATE: May 17, 1983

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

ODANAKA, SUSUMU

OKADA, AKISHI

ITO, TSUNEO

KIGA, SHOTARO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

CHIBA ENSO KAGAKU KK

N/A

APPL-NO: JP56178172

APPL-DATE: November 6, 1981

INT-CL (IPC): C25B011/06

US-CL-CURRENT: 502/101

ABSTRACT:

PURPOSE: To prepare a catalytic electrode with reduced hydrogen overvoltage and long life, by electroplating a conductive substrate in a plating bath containing a cobalt salt, ammonium sulfate, a trivalent or tetravalent titanium compound and alkali fluoride in a specific ratio and having pH adjusted to a specific value.

CONSTITUTION: In a plating bath which contains  $0.1 \sim 1.3$  mol/l cobalt salt and  $0.07 \sim 3$  mol/l ammonium sulfate and of which the ratio of Ti/Co is adjusted to  $0.01 \sim 0.4$  and the ratio of Ti/F to  $0.12 \sim 0.22$  by containing a trivalent or tetravalent titanium compound and alkali fluoride in combination and pH to  $2.5 \sim 7$ , a conductive substrate is electroplated. As the cobalt salt, cobalt sulfate is used, as the titanium component, the trivalent titanium compound such as titanium trichloride or the tetravalent titanium compound such as titanium sulfate is used and, As the F component,  $\text{M} \langle \text{SB} \rangle 2 \langle \text{SB} \rangle \text{TiF} \langle \text{SB} \rangle 6 \langle \text{SB} \rangle$  is used. The electroplating is carried out at a bath temp. of about  $40 \sim 80^\circ \text{C}$  and current density of about  $0.1 \sim 10 \text{ A/dm}^2$  and the thickness of a plating layer is adjusted to about  $10 \sim 50 \mu\text{m}$ .

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—81985

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 25 B 11/06

識別記号

庁内整理番号  
6761—4K

⑬ 公開 昭和58年(1983)5月17日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 3 頁)

## ⑭ 電解用触媒陰極の製造法

① 特 願 昭56—178172

② 出 願 昭56(1981)11月6日

⑦ 発 明 者 小田中進  
市原市辰巳台東5丁目12千葉塩  
素化学辰巳台アパート431号⑧ 発 明 者 岡田諭止  
市原市辰巳台東5丁目12千葉塩  
素化学辰巳台アパート434号⑦ 発 明 者 伊藤恒夫  
市原市辰巳台東5丁目12千葉塩  
素化学辰巳台アパート342号⑦ 発 明 者 気賀祥太郎  
木更津市清見台南5丁目14番の  
9① 出 願 人 千葉塩素化学株式会社  
市原市五井南海岸12番の1

④ 代 理 人 弁理士 伊藤晴之 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

電解用触媒陰極の製造法

## 2. 特許請求の範囲

コバルト塩を0.1—1.3モル/l、硫酸アンモニウムを0.07—3モル/l含有させ、3価又は4価のチタン化合物及び弗化アルカリ金属塩の単独もしくは組合せによりTi/Co=0.01—0.4、Ti/F=0.12—0.22となし、pHを2.5—7に調整したメツキ浴中にて電導性基体を電気メツキすることを特徴とする電解用触媒陰極の製造法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明はアルカリ金属ハロゲン化物水溶液の電解及びアルカリ金属水溶液の電解に使用する触媒陰極の製造法に係わり、その目的は水素過電圧が低減されて長寿命の触媒陰極を提供することにある。

アルカリ金属ハロゲン化物水溶液又はアルカリ金属水溶液の電解においては鉄陰極の水素過電圧が0.3—0.4Vになるので、この水素過電圧

を低減するために、例えば導電性基体上に電気メツキ又は化学メツキ法で含硫黄ニッケル又はコバルトメツキを施す方法(特公昭56—5829)、全銅ニッケル—タングステン合金メツキを施す方法(特開昭55—14889)、ニッケルとバナジウム又はモリブデンの合金メツキを施す方法(特開昭52—102888、特開昭55—100987)、アルミニウム又は亜鉛等の犠牲金属とニッケルを複合メツキし犠牲金属を除去する方法(特開昭54—25275、特開昭54—68795)、ニッケルその他の触媒金属粉末を火炎溶射法又はプラズマ溶射法で導電基体上に施す方法(特開昭54—110983、特開昭55—100988)、基体上にニッケル、コバルト、タングステン、貴金属等の溶液を塗り熱分解する方法(特開昭55—44597)等が知られている。

しかしながら、これらの方法により製造される触媒陰極は寿命、水素過電圧の引下げ巾及び製作コストを含めて必ずしも満足すべきものではなく、工業的には依然として主に鉄、ステン

レス、ニッケル及びこれらの合金で作られた陰極が使用されている状況にある。

一方チタンはコバルトと  $TiCo$  等の金属間化合物を形成し、このものは水素と水素化合物を作り易いため低い水素過電圧を与え得ることが報告されている (M. H. MILES : Electro-analytical Chemistry and Interfacial Electro-chemistry 60 (1975) 89~96)。本発明者らはこの知見に基いて低い水素過電圧を与える長寿命なコバルトチタン合金メッキ陰極について種々検討した結果本発明を完成したのである。

すなわち、本発明はコバルト塩を  $0.1-1.3$  モル/L、硫酸アンモニウムを  $0.07-3$  モル/L 含有させ、3価もしくは4価のチタン化合物及び弗化アルカリ金属塩の単独もしくは組合せにより  $Ti/Co=0.01-0.4$ 、 $Ti/F=0.12-0.22$  とし、pHを  $2.5-7$  に調整したメッキ浴中で電導性基体を電気メッキする触媒陰極の製造法である。

本発明において用いる電導性基体には、表面

が鉄、銅、ニッケル、もしくはステンレス等の合金で作られている一般の水溶液電解用陰極を使用することができる。

この電導性基体上にコバルト及びチタンを同時析出させるためのメッキ浴は、前記の特性を有するものであり、その詳細は次のとおりである。浴に含有させるコバルト塩は、硫酸コバルト、塩化コバルト等のコバルト化合物である。チタン成分は三塩化チタン等の3価チタン化合物、硫酸チタン、ヘキサフルオロチタン酸アルカリ金属塩 ( $M_2TiF_6$ ;  $M=Na, K$ ) 等の4価チタン化合物で、後者が好ましく用いられる。浴中の  $Ti/F$  を所定範囲に保つための  $F$  は、 $M_2TiF_6$  等の含弗素チタン化合物もしくはこれと組合せて添加する  $MF$  中の  $F$  により与えられる。浴のpHを調整は硫酸及びアンモニア水溶液によつて行なわれる。

好ましい特性を与える触媒電極を得るためには、メッキ浴の組成範囲としてコバルト塩濃度は  $0.1-1.3$  モル/L、硫酸アンモニウム濃度は

$0.07-3$  モル/L、 $Ti/Co$  モル比は  $0.01-0.4$ 、 $Ti/F$  モル比は  $0.12-0.22$  とし、pHを  $2.5-7$  に保つことが必要である。なお、所要  $Ti/F$  比を与えるための  $F$  を  $M_2TiF_6$  によつてのみ供給すれば  $Ti/F=0.17$  となつて使用上便である。

このように調整されたメッキ浴中で電導性基体を陰極として電気メッキするに際しては、一般のメッキ条件、例えば浴温  $40-80^{\circ}C$ 、電流密度  $0.1-10 A/dm^2$  で行えばよい。またメッキ膜厚さは約  $10-50 \mu$  にする。

得られた触媒陰極は、アルカリ金属ハロゲン化合物水溶液等の電解に使用すれば、鉄陰極に比べて水素過電圧が  $0.2-0.3 V$  低下し且つこれが長期間維持される。

以下に実施例をあげて本発明を更に説明する。  
実施例 1-20

コバルト塩として主として  $CoOCl_2 \cdot 6H_2O$ 、チタン化合物として主として  $K_2TiF_6$  を用い、所定特性を有するメッキ浴を調整した。この浴中で、軟鋼電極基体を、 $5 A/dm^2$ 、 $65^{\circ}C$  で電気メッキ

し、約  $15 \mu$  のコバルト-チタン層が析出された触媒電極を製造した。この電極について、 $NaOH$  及び  $NaOH$  10% を含有する水溶液の  $30 A/dm^2$ 、 $70^{\circ}C$  での連続水電解における水素過電圧 ( $30 A/dm^2$  での) を経日的に測定した。その結果を第1表に示す。

表 1

実施例	メ ヲ キ 浴 特 性							水素過電圧(V)		
	コバルト塩濃度 (モル/L)	硫酸アンモニウ ム (モル/L)	チタン化合物濃度 (モル/L)	M/P 濃度 (モル/L)	Ti/Oo (モル比)	Ti/P (モル比)	pH	5日後	60日後	120日後
1	0.420	0.644	0.0042	—	0.01	0.17	3.0~3.5	0.13	0.15	0.16
2	#	#	0.0083	—	0.02	#	#	0.05	0.07	0.08
3	#	#	0.021	—	0.05	#	#	0.03	0.04	0.05
4	#	#	0.042	—	0.10	#	#	0.04	0.06	0.07
5	#	#	0.083	—	0.20	#	#	0.06	0.08	0.09
6	#	#	0.125	—	0.30	#	#	0.09	0.10	0.11
7	#	#	0.168	—	0.40	#	#	0.18	0.20	0.21
8	#	0.076	0.063	—	0.15	#	3.0~3.5	0.16	0.17	0.19
9	#	3.03	#	—	#	#	#	0.22	0.25	0.27
10	#	0.644	#	—	#	#	6.5~7	0.18	0.20	0.23
11	#	#	#	—	#	#	3.0~3.5	0.05	0.07	0.06
12	#	#	# (*2)	—	#	#	#	0.04	0.05	0.07
13	#	#	# (*3)	0.379(*5)	#	#	#	0.13	0.15	0.16
14	#	#	# (*4)	# (*6)	#	#	#	0.07	0.07	0.09
15	#	#	# (*4)	0.286(*5)	#	0.22	#	0.15	0.17	0.18
16	#	#	# (*4)	0.379(*5)	#	0.17	#	0.05	0.06	0.06
17	#	#	# (*4)	0.525(*5)	#	0.12	#	0.16	0.18	0.19
18	1.260	#	0.042	—	0.03	0.17	#	0.04	0.05	0.06
19	0.420(*1)	#	#	—	0.1	#	#	0.06	0.07	0.07
20	0.130	#	#	—	#	#	#	0.16	0.17	0.17

(\*1)  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; (\*2)  $\text{Na}_2\text{TiF}_6$ ; (\*3)  $\text{TiO}_2$ ; (\*4)  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ ; (\*5)  $\text{KF}$ ; (\*6)  $\text{NaF}$